

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 916 335 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.05.1999 Patentblatt 1999/20

(51) Int. Cl.⁶: **A61K 7/42**

(21) Anmeldenummer: 98114967.7

(22) Anmeldetag: 10.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

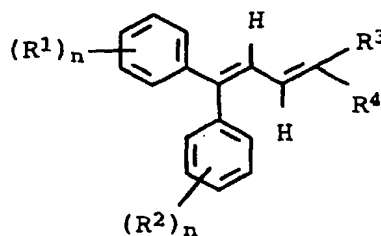
(30) Priorität: 13.08.1997 DE 19735093
22.10.1997 DE 19746654
15.12.1997 DE 19755649

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Habeck, Thorsten, Dr.
67149 Meckenheim (DE)
• Haremza, Sylke, Dr.
69151 Neckargemünd (DE)
• Schehlmann, Volker, Dr.
67354 Römerberg (DE)
• Westenfelder, Horst
67435 Neustadt (DE)
• Wünsch, Thomas, Dr.
67346 Speyer (DE)
• Drögemüller, Michael, Dr.
68167 Mannheim (DE)
• Bomm, Volker, Dr.
66539 Neunkirchen (DE)

(54) **Photostabile UV-Filter enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen**

(57) Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,



I

in der die Variablen die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung haben, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

EP 0 916 335 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschliche Haare gegen UV-Strahlung, speziell im Bereich von 320 bis 400 nm.

[0002] Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen vermindert werden.

[0003] Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.

[0004] Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d.h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden. All diese Erkenntnisse lassen daher die Entwicklung effizienter Filtersubstanzen für den UV-A-Bereich notwendig erscheinen.

[0005] Es besteht ein wachsender Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die vor allem als UV-A-Filter dienen können und deren Absorptionsmaxima deshalb im Bereich von ca. 320 bis 380 nm liegen sollten. Um mit einer möglichst geringen Einsatzmenge die gewünschte Wirkung zu erzielen, sollten derartige Lichtschutzmittel zusätzlich eine hoch spezifische Extinktion aufweisen. Außerdem müssen Lichtschutzmittel für kosmetische Präparate noch eine Vielzahl weiterer Anforderungen erfüllen, beispielsweise gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringen Eigengeruch und geringe Eigenfärbung.

[0006] Eine weitere Anforderung, der Lichtschutzmittel genügen müssen, ist eine ausreichende Photostabilität. Dies ist aber mit den bisher verfügbaren UV-A absorbierenden Lichtschutzmitteln nicht oder nur unzureichend gewährleistet.

[0007] In der französischen Patentschrift Nr. 2 440 933 wird das 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan als UV-A-Filter beschrieben. Es wird vorgeschlagen, diesen speziellen UV-A-Filter, der von der Firma GIVAUDAN unter der Bezeichnung "PAR-SOL 1789" verkauft wird, mit verschiedenen UV-B-Filtern zu kombinieren, um die gesamten UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 280 bis 380 nm zu absorbieren.

[0008] Dieser UV-A-Filter ist jedoch, wenn er allein oder in Kombination mit UV-B-Filtern verwendet wird, photochemisch nicht beständig genug, um einen anhaltenden Schutz der Haut während eines längeren Sonnenbades zu gewährleisten, was wiederholte Anwendungen in regelmäßigen und kurzen Abständen erfordert, wenn man einen wirkamen Schutz der Haut gegen die gesamten UV-Strahlen erzielen möchte.

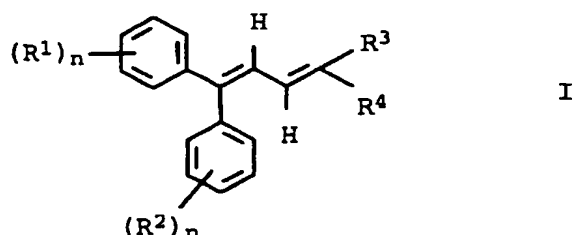
[0009] Deshalb sollen gemäß EP-A-0 514 491 die nicht ausreichend photostabilen UV-A-Filter durch den Zusatz von 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäureestern stabilisiert werden, die selbst im UV-B-Bereich als Filter dienen.

[0010] Weiterhin wurde gemäß EP-A-0 251 398 schon vorgeschlagen, UV-A- und UV-B-Strahlung absorbierende Chromophore durch ein Bindeglied in einem Molekül zu vereinen. Dies hat den Nachteil, daß einerseits keine freie Kombination von UV-A- und UV-B-Filtern in der kosmetischen Zubereitung mehr möglich ist und daß Schwierigkeiten bei der chemischen Verknüpfung der Chromophore nur bestimmte Kombinationen zulassen.

[0011] US 4,950,467 beschreibt die Verwendung von 2,4-Pentadiensäurederivaten als UV-Absorber in kosmetischen Präparaten. Die in dieser Patentschrift bevorzugt genannten Monoaryl-substituierten Verbindungen haben ebenfalls den Nachteil, daß sie nicht genügend photostabil sind.

[0012] Es bestand daher die Aufgabe, Lichtschutzmittel für kosmetische und pharmazeutische Zwecke vorzuschlagen, die im UV-A-Bereich mit hoher Extinktion absorbieren, die photostabil sind, eine geringe Eigenfarbe d.h. eine scharfe Bandenstruktur aufweisen und je nach Substituent in Öl oder Wasser löslich sind.

[0013] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O, R⁷O-P(-OR⁸)=O, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R⁵ bis R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3,

wobei die Variablen R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

[0014] Als Alkylreste R¹ bis R⁸ seien verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₀-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

[0015] Als Alkenylreste R¹ bis R⁸ seien verzweigte oder unverzweigte C₂-C₁₀-Alkenylketten, bevorzugt Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl genannt.

[0016] Als Cycloalkylreste seien für R¹ bis R⁸ bevorzugt verzweigte oder unverzweigte C₃-C₁₀-Cycloalkylketten wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclopropyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-Pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2-Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.

[0017] Als Cycloalkenylreste seien für R¹ bis R⁸ bevorzugt verzweigte oder unverzweigte, C₃-C₁₀-Cycloalkenylketten mit einer oder mehreren Doppelbindungen wie Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3-Cyclohexadienyl, 1,4-Cyclohexadienyl, Cycloheptenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, 1,5-Cyclooctadienyl, Cyclooctatetraenyl, Cyclononenyl oder Cyclodecenyl genannt.

[0018] Die Cycloalkenyl- und Cycloalkylreste können ggf. mit einem oder mehreren, z.B. 1 bis 3 Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein oder 1 bis 3 Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl abgesättigt sein können oder Sauerstoff im Ring enthalten.

[0019] Als Bicycloalkyl- oder Bicycloalkenylreste seien für R³ bis R⁸ gesättigte oder ungesättigte C₇-C₁₀ bicyclische Ringsysteme, insbesondere bicyclische Terpene wie Pinan-, Pinen-, Bornan-, Campherderivate oder auch Adamantan genannt.

[0020] Als Alkoxyreste für R¹ und R² kommen solche mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen in Betracht.

[0021] Beispielsweise sind zu nennen:

| | |
|--------------------------|----------------------|
| Methoxy- | Ethoxy- |
| Isopropoxy- | n-Propoxy- |
| 1-Methylpropoxy- | n-Butoxy- |
| n-Pentoxy- | 2-Methylpropoxy- |
| 3-Methylbutoxy- | 1,1-Dimethylpropoxy- |
| 2,2-Dimethylpropoxy- | Hexoxy- |
| 1-Methyl-1-ethylpropoxy- | Heptoxy- |
| Octoxy- | 2-Ethylhexoxy- |

[0022] Alkoxy-carbonylreste für R¹ und R² sind z.B. Ester, die die oben genannten Alkoxyreste oder Reste von höheren Alkoholen z.B. mit bis zu 20 C-Atomen, wie iso-C₁₅-Alkohol, enthalten.

[0023] Als Mono- oder Dialkylaminoreste für R¹ und R² kommen solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl.

[0024] Unter Aryl sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, die ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein können. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl und Naphthyl.

[0025] Heteroaryl-Reste sind vorteilhafterweise einfache oder kondensierte aromatische Ringsysteme mit einem oder mehreren heteroaromatischen 3- bis 7-gliedrigen Ringen. Als Heteroatome können ein oder mehrere Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatome im Ring oder Ringsystem enthalten sein.

[0026] Hydrophile d.h. die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der Formel I ermöglichende Reste für R¹ und R² sind z.B. Carboxy- und Sulfoxyreste und insbesondere deren Salze mit beliebigen physiologisch verträglichen Kationen, wie die Alkalisalze oder wie die Trialkylammoniumsalze, wie Tri-(hydroxyalkyl)-ammoniumsalze oder die 2-Methylpropan-1-ol-2-ammoniumsalze. Ferner kommen Ammonium-, insbesondere Alkylammoniumreste mit beliebigen physiologisch verträglichen Anionen in Betracht.

[0027] Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl,

Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3

bedeutet.

[0028] Als C₁-C₁₂-Alkylreste seien für R¹ bis R⁶ besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt.

[0029] Als Cycloalkylreste seien für R³ bis R⁶ besonders bevorzugt verzweigtes oder unverzweigtes Cyclopentyl und Cyclohexyl genannt.

[0030] Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen für R¹ und R² besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl in Betracht.

[0031] Als Bicycloalkylreste seien für R³ bis R⁶ besondere bevorzugt Campherderivate genannt.

[0032] Die Substituenten R¹ und R² können jeweils in ortho, meta und/oder para Position am Aromaten gebunden sein. Im Falle von disubstituierten Aromaten (n = 2) können R¹ und R² in ortho/para oder meta/para Position vorliegen. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I mit n = 1, in denen R¹ gleich R² ist und beide Reste in der para-Position vorliegen.

[0033] Besonders bevorzugt ist weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel I, in der R³ oder R⁴ nicht H, CN, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, sein darf, wenn R⁴ bzw. R³ COOR⁵ oder COOR⁶ bedeutet.

[0034] Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ Wasserstoff, COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl;

R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, wobei R³ oder R⁴ nicht COOR⁵ oder COOR⁶ sein darf, wenn R⁴ CN bzw. R³ Wasserstoff oder CN ist;

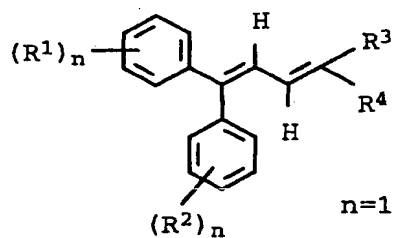
R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3

bedeutet.

[0035] Weiterhin weisen Verbindungen der Formel I (n = 1) besondere photostabile Eigenschaften aus, bei denen die Substituenten R¹ bis R⁴ in der in Tabelle 1 genannten Kombination vorliegen:

Tabelle 1:



| R ¹ | R ² | Position | R ³ | R ⁴ |
|--|--|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| H | H | | H | COR ⁶ |
| H | H | | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| H | H | | H | CN |
| H | H | | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| H | H | | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| H | H | | COR ⁵ | COR ⁶ |
| H | H | | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| H | H | | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| H | H | | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| H | H | | CN | COR ⁶ |
| H | H | | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| H | H | | CN | CN |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | H | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | H | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | H | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | H | CN |

| R ¹ | R ² | Position | R ³ | R ⁴ |
|--|--|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | H | CN |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | H | CN |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | COR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | COR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | COR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | CN | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | CN | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | CN | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | para | CN | CN |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | ortho | CN | CN |
| C ₁ -C ₈ -Alkoxy | C ₁ -C ₈ -Alkoxy | meta | CN | CN |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | H | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | H | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | H | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | H | CN |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | H | CN |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | H | CN |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | COOR ⁵ | COOR ⁶ |

EP 0 916 335 A2

| R ¹ | R ² | Position | R ³ | R ⁴ |
|--|--|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | COR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | COR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | COR ⁵ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | CN | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | CN | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | CN | COR ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | para | CN | CN |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | ortho | CN | CN |
| C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | C ₁ -C ₁₂ -Alkyl | meta | CN | CN |
| Carboxylat | Carboxylat | para | H | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | H | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | H | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | para | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | para | H | CN |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | H | CN |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | H | CN |
| Carboxylat | Carboxylat | para | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | para | COOR ⁵ | COR ⁶ |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| R ¹ | R ² | Position | R ³ | R ⁴ |
|----------------|----------------|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | para | COR ⁵ | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | COR ⁵ | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | COR ⁵ | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | para | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | para | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | para | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | para | CN | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | CN | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | CN | COR ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | para | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| Carboxylat | Carboxylat | para | CN | CN |
| Carboxylat | Carboxylat | ortho | CN | CN |
| Carboxylat | Carboxylat | meta | CN | CN |
| Sulfonat | Sulfonat | para | H | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | H | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | H | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | para | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | para | H | CN |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | H | CN |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | H | CN |
| Sulfonat | Sulfonat | para | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | para | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | para | COR ⁵ | COR ⁶ |

EP 0 916 335 A2

| R ¹ | R ² | Position | R ³ | R ⁴ |
|----------------|----------------|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | COR ⁵ | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | COR ⁵ | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | para | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | para | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | para | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | para | CN | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | CN | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | CN | COR ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | para | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| Sulfonat | Sulfonat | para | CN | CN |
| Sulfonat | Sulfonat | ortho | CN | CN |
| Sulfonat | Sulfonat | meta | CN | CN |
| Ammonium | Ammonium | para | H | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | ortho | H | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | meta | H | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | para | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | ortho | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | meta | H | CONR ⁵ R ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | para | H | CN |
| Ammonium | Ammonium | ortho | H | CN |
| Ammonium | Ammonium | meta | H | CN |
| Ammonium | Ammonium | para | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | ortho | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | meta | COOR ⁵ | COOR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | para | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | ortho | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | meta | COOR ⁵ | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | para | COR ⁵ | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | ortho | COR ⁵ | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | meta | COR ⁵ | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | para | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |

| R ¹ | R ² | Position | R ³ | R ⁴ |
|----------------|----------------|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ammonium | Ammonium | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | meta | CONR ⁵ R ⁶ | COOR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | para | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | meta | CONR ⁵ R ⁶ | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | para | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | ortho | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | meta | CONR ⁵ R ⁶ | CONR ⁵ R ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | para | CN | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | ortho | CN | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | meta | CN | COR ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | para | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | ortho | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | meta | CN | CONR ⁵ R ⁶ |
| Ammonium | Ammonium | para | CN | CN |
| Ammonium | Ammonium | ortho | CN | CN |
| Ammonium | Ammonium | meta | CN | CN |

[0036] Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung solcher Verbindungen der Formel I, in der

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R³ COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶;

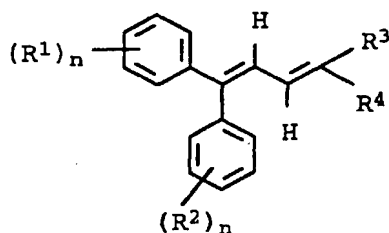
R⁴ COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3

bedeutet, da diese Verbindungen besonders photostabil und gleichzeitig farblos sind.

[0037] Die Erfindung betrifft auch 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,



Ia

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylamino, C₁-C₁₂-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

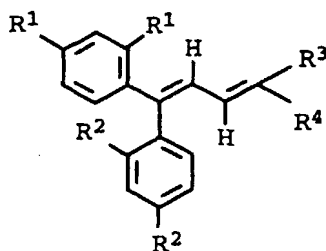
R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3, wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein dürfen, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

[0038] Bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib,



Ib

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

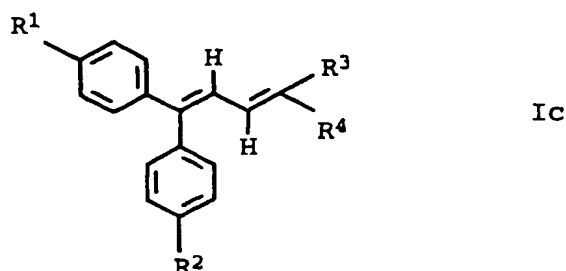
R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl;

R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein darf, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

[0039] Besonders bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ic,



15 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxycarbonyl;

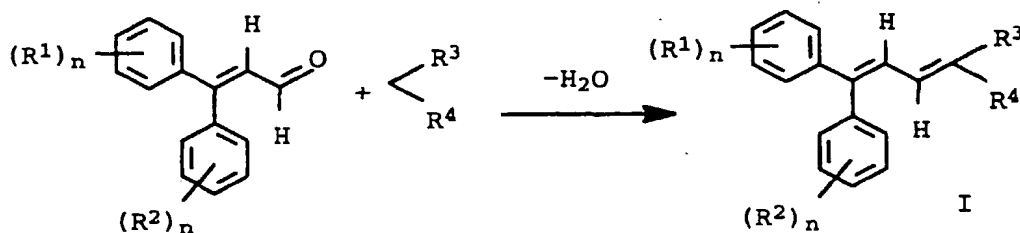
R³ COOR⁵, CONR⁵R⁶;

R⁴ COOR⁶, CONR⁵R⁶;

R⁵ und R⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkenyl, C₇-C₁₀-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;
 25 wobei R³ und R⁴ nicht COOCH₃ sein darf, wenn R¹ und R² Wasserstoff bedeuten.

[0040] Die genauere Definition der Substituenten R¹ bis R⁶ der Verbindungen Ia bis Ic entspricht der bereits eingangs für die Verbindung I erfolgten Beschreibung.

[0041] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I können nach der Gleichung



durch Kondensation hergestellt werden, wobei R¹ bis R⁴ die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

45 [0042] Die oben genannte Kondensation kann sowohl basen- als auch säurekatalysiert erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind:

tertiäre Amine, wie z.B. Pyridin, Morpholin, Triethylamin, Triethanolamin;

sekundäre Amine, wie z.B. Piperidin, Dimethylamin, Diethylamin;

50 NH₃, NaNH₂, KNH₂, NH₄OAc;

basisches Aluminiumoxid, basischer Ionenaustauscher;

Na₂CO₃, K₂CO₃;

säure Katalysatoren, wie z.B. Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure;

HCl, H₂SO₄, HNO₃;

55 saurer Ionenaustauscher.

[0043] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0.1 bis 50 mol-%, bevorzugt 0.5 bis 20 mol-%, der Menge des eingesetzten Aldehyds.

[0044] Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 20 bis 150°C, besonders 30 bis 100°C, besonders bevorzugt 40 bis 80°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

[0045] Als Lösungsmittel können Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol oder Isopropanol; Aromaten, wie z.B. Toluol oder Xylol; Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Heptan oder Hexan; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chloroform oder Dichlormethan; Miglyol, Tetrahydrofuran eingesetzt werden. Die Reaktion kann aber auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

[0046] Beispielsweise ergibt die Umsetzung von β -Phenylzimtaldehyd mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Piperidin als Katalysator die Verbindung 1 in Tab. 2.

[0047] Es ist auch möglich, ausgehend von Methyl- oder Ethylestern, wie z.B. Verbindung 1 in Tabelle 2, längerkettige Ester durch Umesterungsreaktionen in Gegenwart eines basischen Katalysators herzustellen.

[0048] Für die Umesterung geeignete Katalysatoren sind:

basische Alkali- und Erdalkalisalze, bevorzugt solche, die weder in den Edukten noch in den Produkten löslich sind und sich nach Reaktionsende leicht abtrennen lassen, besonders bevorzugt: Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat;

Erdalkalioxide, bevorzugt Calcium- oder Magnesiumoxid und

basische Zeolithe.

[0049] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 1 bis 80 mol-%, bevorzugt 5 bis 50 mol-%, der Menge des eingesetzten Esters.

[0050] Die Menge an eingesetzten Alkohol muß mindestens äquimolar sein zur eingesetzten Menge an Ausgangsester, beispielsweise Verbindung 1 in Tabelle 2. Bevorzugt werden Mengen von 200 bis 500 mol-% des Alkohols verwendet.

[0051] Die Entfernung des gebildeten Methanols oder Ethanols erfolgt destillativ.

[0052] Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 50 bis 250°C, besonders 60 bis 150°C. Besondere Bedingungen bezüglich des Druckes sind nicht erforderlich; im allgemeinen nimmt man die Umsetzung bei Atmosphärendruck vor.

[0053] Als Lösungsmittel können inerte, höher siedende Verbindungen wie Xylole, aber auch Toluol oder Gemische der eingesetzten Alkohole mit flüssigen, kurzkettigen Alkanen wie Hexan und Heptan, eingesetzt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei in dem eingesetzten Alkohol.

[0054] Die Umesterung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der kontinuierlichen Fahrweise leitet man die reaktionspartner vorzugsweise über ein Festbett aus einer unlöslichen Base.

[0055] Für den Fall, daß $R^3 \neq R^4$, können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I prinzipiell in ihren verschiedenen geometrischen Isomeren, d. h. mit einem Z,Z; Z,E; E,Z und/oder E,E-konfigurierten Diensystem, vorliegen. Bevorzugt als kosmetische Lichtschutzmittel sind die all-E- und/oder all-Z-Isomeren, ganz besonders bevorzugt sind die all-E-Isomeren.

[0056] Ist $R^3 = R^4$, so kann die C-C Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 (in Nachbarstellung zum Diarylsystem) in der E- und/oder Z-Konfiguration, bevorzugt in der Z-Konfiguration vorliegen.

[0057] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitung, eine oder mehrere der Verbindungen der Formel I zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-A- und UV-B-Bereich absorbierenden Verbindungen als Lichtschutzmittel enthalten, wobei die Verbindungen der Formel I in der Regel in geringerer Menge als die UV-B-absorbierenden Verbindungen eingesetzt werden.

[0058] Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch Zubereitungen allein auf wäßriger Basis bei Verwendung von Verbindungen mit hydrophilen Substituenten möglich. Demgemäß kommen Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht.

[0059] Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als Wasser-in-Öl-Cremes, Öl-in-Wasser-Cremes und -Lotionen, Aerosol-Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholisch-wäßrige Lotionen.

[0060] Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearylester, hydriertes Polyisobuten, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure.

[0061] Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z.B. Co-Emulgatoren, Fette

und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z.B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitamin-komplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

[0062] Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wäßrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

[0063] Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-Bereich absorbierenden Substanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-Filtern stabil sind.

[0064] Der größte Teil der Lichtschutzmittel in den zum Schutz der menschlichen Epidermis dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen besteht aus Verbindungen, die UV-Licht im UV-B-Bereich absorbieren d.h. im Bereich von 280 bis 320 nm. Beispielsweise beträgt der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden UV-A-Absorber 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von UV-B und UV-A absorbierenden Substanzen.

[0065] Als UV-Filtersubstanzen, die in Kombination mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I angewandt werden, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielsweise sind zu nennen:

| Nr. | Stoff | CAS-Nr. (=Säure) |
|-----|--|---------------------|
| 1 | 4-Aminobenzoessäure | 150-13-0 |
| 2 | 3-(4'-Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat | 52793-97-2 |
| 3 | 3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum) | 118-56-9 |
| 4 | 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum) | 131-57-7 |
| 5 | 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze | 27503-81-7 |
| 6 | 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze | 90457-82-2 |
| 7 | 4-Bis(polyethoxy)amino-benzoessäurepolyethoxyethylester | 113010-52-9 |
| 8 | 4-Dimethylamino-benzoessäure-2-ethylhexylester | 21245-02-3 |
| 9 | Salicylsäure-2-ethylhexylester | 118-60-5 |
| 10 | 4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester | 71617-10-2 |
| 11 | 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester | 5466-77-3 |
| 12 | 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon- (Sulisobenzonum) und das Natriumsalz | 4065-45-6 |

| Nr. | Stoff | CAS-Nr. (=Säure) |
|-----|--|---------------------|
| 13 | 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on | 36861-47-9 |
| 14 | 3-Benzylidenbornan-2-on | 15087-24-8 |
| 15 | 1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion | 63250-25-9 |
| 16 | 4-Isopropylbenzylsalicylat | 94134-93-7 |
| 17 | 2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin | 88122-99-0 |
| 18 | 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester | 104-98-3 |
| 19 | 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester | 5232-99-5 |
| 20 | 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester | 6197-30-4 |
| 21 | Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate | 134-09-8 |
| 22 | Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoessäure-1-glyceryl-ester | 136-44-7 |
| 23 | 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone) | 131-53-3 |
| 24 | 2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexonon) | 1641-17-4 |
| 25 | Triethanolamin Salicylat | 2174-16-5 |
| 26 | Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium | 4732-70-1 |
| 27 | 3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze | 56039-58-8 |
| 28 | 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan | 70356-09-1 |
| 29 | 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon | 131-55-5 |

[0066] Schließlich sind auch mikronisierte Pigmente wie Titandioxid und Zinkoxid zu nennen.

[0067] Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel der Formel I in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u.a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der Haare verwendet werden.

[0068] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeichnen sich in der Regel durch ein besonders hohes Absorptionsvermögen im Bereich der UV-A-Strahlung mit scharfer Bandenstruktur aus. Weiterhin sind sie gut in kosmetischen Ölen löslich und lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten. Die mit den Verbindungen I hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Verbindungen I selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit I hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.

[0069] Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt werden.

[0070] Gegenstand der Erfindung sind auch die Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Medikament sowie pharmazeutische Mittel zur vorbeugenden Behandlung von Entzündungen und Allergien der Haut sowie zur Verhütung bestimmter Hautkrebsarten, welche eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I als Wirkstoff enthalten.

[0071] Das erfindungsgemäße pharmazeutische Mittel kann oral oder topisch verabreicht werden. Für die orale Verabreichung liegt das pharmazeutische Mittel in Form von u.a. Pastillen, Gelatinekapseln, Dragees, als Sirup, Lösung,

EP 0 916 335 A2

Emulsion oder Suspension vor. Die topische Anwendung der pharmazeutischen Mittel erfolgt beispielsweise als Salbe, Creme, Gel, Spray, Lösung oder Lotion.

Beispiele:

5

I. Herstellung

Beispiel 1

10 Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 1 der Tabelle 2

[0072] 0.1 mol β -Phenylzimaldehyd und 0.1 mol Malonsäurediethylester wurden in 100 ml Ethanol gelöst, mit je 1 ml Piperidin und Eisessig versetzt und 5 h auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und auf 0°C abgekühlt, wobei das Endprodukt auskristallisierte. Nach Abfiltrieren der Kristalle und Trocknung erhielt man 33 g (90% d. Th.) der Verbindung 1 der Tabelle 2 als farblose Kristalle. Reinheit: > 99 % (GC)

15

[0073] Die Herstellung der Verbindungen 2 und 3 sowie 8 bis 15 der Tabelle 2 erfolgt analog Beispiel 1.

[0074] Die Verbindungen 18 bis 20 wurden analog Beispiel 1 durch Umsetzung von Malonsäurediethylester mit den entsprechenden Methyl-, tert. Butyl- oder Methoxy-substituierten β -Phenylzimaldehyden hergestellt.

20 Beispiel 2

[0075] Die Verbindungen 4 bis 7 der Tabelle 2 wurden durch Umestern der Verbindung aus Beispiel 1 mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart von Natriumcarbonat als Katalysator hergestellt. Das freiwerdende Ethanol wurde abdestilliert und die als Öl anfallenden Wertprodukte 4 bis 7 durch Destillation aufgereinigt.

25

Beispiel 3

Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 17 der Tabelle 2

30 [0076] 0.1 mol Campher in 40 ml Xylol werden mit 0.1 mol KOH versetzt und auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird über 6 h langsam eine Lösung von 0.105 mol β -Phenylzimaldehyd in Xylol zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser versetzt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Solvens wird der ölige Rückstand aus Methanol/Wasser kristallisiert. Man erhält 22 g (64 %) farblose Kristalle der Verbindung 17 der Tabelle 2. Reinheit 99 % (HPLC, Isomeren-Gemisch).

35

[0077] Die Herstellung der Verbindung 16 der Tabelle 2 erfolgt durch Umsetzung von β -Phenylzimaldehyd mit Pinalon analog Beispiel 2.

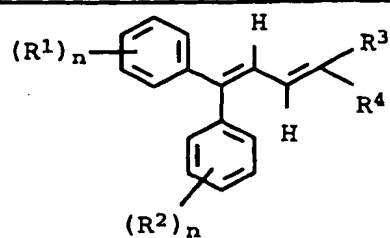
40


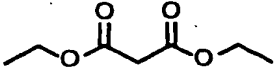



45


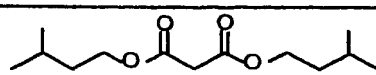
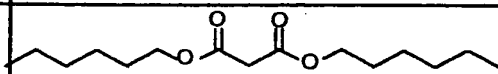
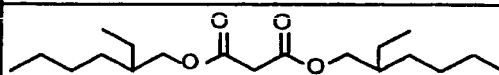
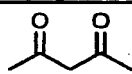
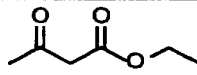
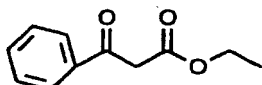
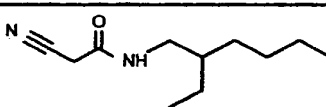
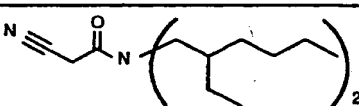
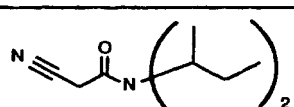
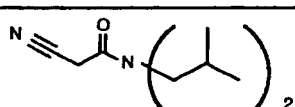

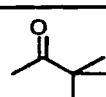
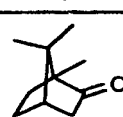
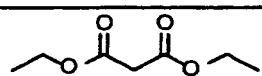
50


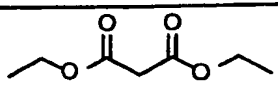
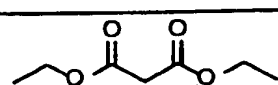
55

Tabelle 2:



| Nr. |  | R¹ | R² | n | λ_{max} (nm) | E¹¹ |
|-----|---|----|----|---|--------------------------------|-----|
| 1) |  | H | H | 1 | 334 | 802 |
| 2) |  | H | H | 1 | 334 | 775 |
| 3) |  | H | H | 1 | 334 | 684 |
| 4) |  | H | H | 1 | 334 | 681 |

| Nr. |  | R ¹ | R ² | n | λ_{max} (nm) | E ¹ ₁ |
|-----|---|----------------|----------------|---|--------------------------------|-----------------------------|
| 5) |  | H | H | 1 | 333 | 655 |
| 6) |  | H | H | 1 | 334 | 602 |
| 7) |  | H | H | 1 | 334 | 580 |
| 8) |  | H | H | 1 | 344 | 977 |
| 9) |  | H | H | 1 | 342 | 806 |
| 10) |  | H | H | 1 | 336 | 693 |
| 11) |  | H | H | 1 | 350 | 806 |
| 12) |  | H | H | 1 | 342 | 525 |
| 13) |  | H | H | 1 | 340 | 776 |
| 14) |  | H | H | 1 | 338 | 802 |
| 15) |  | H | H | 1 | 332 | 814 |
| 16) |  | H | H | 1 | 334 | 960 |
| 17) |  | H | H | 1 | 338 | 901 |
| 18) |  | 1) | 1) | 1 | 364 | 672 |

| Nr. |  | R ¹ | R ² | n | λ _{max} (nm) | E ¹ ₁ |
|-----|---|----------------|----------------|---|--------------------------|-----------------------------|
| 19) |  | 2) | 2) | 1 | 346 | 643 |
| 20) |  | 3) | 3) | 2 | 338 | 699 |

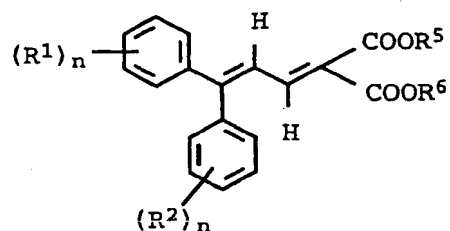
1) R¹ = R² = Methoxy (in para-Stellung substituiert)

2) R¹ = R² = tert. Butyl (in para-Stellung substituiert)

3) R¹ = R² = Methyl (in ortho- und para-Stellung substituiert)

[0078] Analog oder wie im allgemeinen Teil beschrieben lassen sich die Verbindungen in den Tabellen 3 und 4 herstellen.

Tabelle 3:


 $R^5 = R^6$

| Nr. | $R^5 = R^6$ | R^1 | R^2 | n | Position |
|-----|--------------------|--------|--------|---|----------|
| 1) | n-Propyl | H | H | 1 | - |
| 2) | 2,2-Dimethylpropyl | H | H | 1 | - |
| 3) | n-Pentyl | H | H | 1 | - |
| 4) | 3-Methylbutyl | H | H | 1 | - |
| 5) | 2-Methylbutyl | H | H | 1 | - |
| 6) | 1-Methylbutyl | H | H | 1 | - |
| 7) | n-Heptyl | H | H | 1 | - |
| 8) | n-Octyl | H | H | 1 | - |
| 9) | Methyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 10) | Ethyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 11) | n-Propyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 12) | iso-Propyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 13) | n-Butyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 14) | 2-Methylpropyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 15) | 1-Methylpropyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 16) | 2,2-Dimethylpropyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 17) | n-Pentyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 18) | 3-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 1 | para |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 19) | 2-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 20) | 1-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 21) | n-Hexyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 22) | n-Heptyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 23) | n-Octyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 24) | 2-Ethylhexyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 25) | Methyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 26) | Ethyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 27) | n-Propyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 28) | iso-Propyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 29) | n-Butyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 30) | 2-Methylpropyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 31) | 1-Methylpropyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 32) | 2,2-Dimethylpropyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 33) | n-Pentyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 34) | 3-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 35) | 2-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 36) | 1-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 37) | n-Hexyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 38) | n-Heptyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 39) | n-Octyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 40) | 2-Ethylhexyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 41) | Methyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 42) | Ethyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 43) | n-Propyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 44) | iso-Propyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 45) | n-Butyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 46) | 2-Methylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 47) | 1-Methylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 48) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 49) | n-Pentyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 50) | 3-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 51) | 2-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 52) | 1-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 53) | n-Hexyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 54) | n-Heptyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 55) | n-Octyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 56) | 2-Ethylhexyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 57) | Methyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 58) | Ethyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 59) | n-Propyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 60) | iso-Propyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 61) | n-Butyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 62) | 2-Methylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 63) | 1-Methylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 64) | 2,2-Dimethylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 65) | n-Pentyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 66) | 3-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 67) | 2-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 68) | 1-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 69) | n-Hexyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 70) | n-Heptyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 71) | n-Octyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 72) | 2-Ethylhexyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 73) | Methyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 74) | Ethyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 75) | n-Propyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 76) | iso-Propyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 77) | n-Butyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 78) | 2-Methylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 79) | 1-Methylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 80) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 81) | n-Pentyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 82) | 3-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 83) | 2-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 84) | 1-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 85) | n-Hexyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 86) | n-Heptyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 87) | n-Octyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 88) | 2-Ethylhexyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 89) | Methyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 90) | Ethyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 91) | n-Propyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 92) | iso-Propyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 93) | n-Butyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 94) | 2-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 95) | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 96) | 2,2-Dimethylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 97) | n-Pentyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 98) | 3-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 99) | 2-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 100) | 1-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 101) | n-Hexyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 102) | n-Heptyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 103) | n-Octyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 104) | 2-Ethylhexyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 105) | Methyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 106) | Ethyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 107) | n-Propyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 108) | iso-Propyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 109) | n-Butyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 110) | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 111) | 1-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 112) | 2,2-Dimethylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 113) | n-Pentyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 114) | 3-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 115) | 2-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 116) | 1-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 117) | n-Hexyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 118) | n-Heptyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 119) | n-Octyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 120) | 2-Ethylhexyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 121) | Methyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 122) | Ethyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 123) | n-Propyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 124) | iso-Propyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 125) | n-Butyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 126) | 2-Methylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 127) | 1-Methylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 128) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 129) | n-Pentyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 130) | 3-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 131) | 2-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 132) | 1-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 133) | n-Hexyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 134) | n-Heptyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 135) | n-Octyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 136) | 2-Ethylhexyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 137) | Methyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 138) | Ethyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 139) | n-Propyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 140) | iso-Propyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 141) | n-Butyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 142) | 2-Methylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 143) | 1-Methylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 144) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 145) | n-Pentyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 146) | 3-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 147) | 2-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 148) | 1-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 149) | n-Hexyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 150) | n-Heptyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 151) | n-Octyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 152) | 2-Ethylhexyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 153) | Methyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 154) | Ethyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 155) | n-Propyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 156) | iso-Propyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 157) | n-Butyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 158) | 2-Methylpropyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 159) | 1-Methylpropyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 160) | 2,2-Dimethylpropyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 161) | n-Pentyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 162) | 3-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 163) | 2-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 164) | 1-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 165) | n-Hexyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 166) | n-Heptyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 167) | n-Octyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 168) | 2-Ethylhexyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 169) | Methyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 170) | Ethyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 171) | n-Propyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 172) | iso-Propyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 173) | n-Butyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 174) | 2-Methylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 175) | 1-Methylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 176) | 2,2-Dimethylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 177) | n-Pentyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 178) | 3-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 179) | 2-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 180) | 1-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 181) | n-Hexyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 182) | n-Heptyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 183) | n-Octyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 184) | 2-Ethylhexyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 185) | Methyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p*) |
| 186) | n-Propyl | Methyl | Methyl | 2 | - |
| 187) | iso-Propyl | Methyl | Methyl | 2 | - |
| 188) | n-Butyl | Methyl | Methyl | 2 | - |
| 189) | 2-Methylpropyl | Methyl | Methyl | 2 | - |
| 190) | 1-Methylpropyl | Methyl | Methyl | 2 | - |
| 191) | 2,2-Dimethylpropyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p*) |
| 192) | n-Pentyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p*) |
| 193) | 3-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p*) |
| 194) | 2-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p*) |
| 195) | 1-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p*) |
| 196) | n-Hexyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p*) |
| 197) | n-Heptyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p*) |
| 198) | n-Octyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p*) |
| 199) | 2-Ethylhexyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p*) |
| 200) | Methyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p*) |
| 201) | Ethyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p*) |
| 202) | n-Propyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p*) |
| 203) | iso-Propyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p*) |
| 204) | n-Butyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p*) |
| 205) | 2-Methylpropyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p*) |
| 206) | 1-Methylpropyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p*) |
| 207) | 2,2-Dimethylpropyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p*) |
| 208) | n-Pentyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p*) |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|-------------------|
| 209) | 3-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 210) | 2-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 211) | 1-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 212) | n-Hexyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 213) | n-Heptyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 214) | n-Octyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 215) | 2-Ethylhexyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 216) | Methyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 217) | Ethyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 218) | n-Propyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 219) | iso-Propyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 220) | n-Butyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 221) | 2-Methylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 222) | 1-Methylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 223) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 224) | n-Pentyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 225) | 3-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 226) | 2-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 227) | 1-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 228) | n-Hexyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 229) | n-Heptyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 230) | n-Octyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 231) | 2-Ethylhexyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 232) | Methyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 233) | Ethyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 234) | n-Propyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 235) | iso-Propyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 236) | n-Butyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 237) | 2-Methylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 238) | 1-Methylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 239) | 2,2-Dimethylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 240) | n-Pentyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 241) | 3-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 242) | 2-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 243) | 1-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 244) | n-Hexyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 245) | n-Heptyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 246) | n-Octyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |

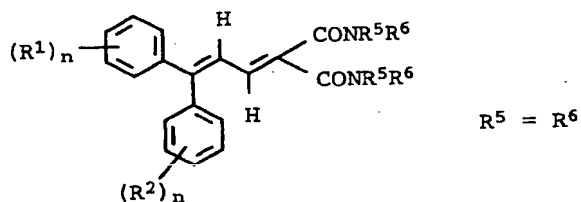
| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|------------------|
| 247) | 2-Ethylhexyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p [*] |
| 248) | Methyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 249) | Ethyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 250) | n-Propyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 251) | iso-Propyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 252) | n-Butyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 253) | 2-Methylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 254) | 1-Methylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 255) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 256) | n-Pentyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 257) | 3-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 258) | 2-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 259) | 1-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 260) | n-Hexyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 261) | n-Heptyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 262) | n-Octyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 263) | 2-Ethylhexyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*] |
| 264) | Methyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 265) | Ethyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 266) | n-Propyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 267) | iso-Propyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 268) | n-Butyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 269) | 2-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 270) | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 271) | 2,2-Dimethylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 272) | n-Pentyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 273) | 3-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 274) | 2-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 275) | 1-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 276) | n-Hexyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 277) | n-Heptyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 278) | n-Octyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 279) | 2-Ethylhexyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 280) | Methyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 281) | Ethyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 282) | n-Propyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 283) | iso-Propyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |
| 284) | n-Butyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*] |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|-------------------|
| 285) | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 286) | 1-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 287) | 2,2-Dimethylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 288) | n-Pentyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 289) | 3-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 290) | 2-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 291) | 1-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 292) | n-Hexyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 293) | n-Heptyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 294) | n-Octyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 295) | 2-Ethylhexyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 296) | Methyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 297) | Ethyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 298) | n-Propyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 299) | iso-Propyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 300) | n-Butyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 301) | 2-Methylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 302) | 1-Methylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 303) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 304) | n-Pentyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 305) | 3-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 306) | 2-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 307) | 1-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 308) | n-Hexyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 309) | n-Heptyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 310) | n-Octyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 311) | 2-Ethylhexyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 312) | Methyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 313) | Ethyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 314) | n-Propyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 315) | iso-Propyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 316) | n-Butyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 317) | 2-Methylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 318) | 1-Methylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 319) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 320) | n-Pentyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 321) | 3-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 322) | 2-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|-------------------|
| 323) | 1-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 324) | n-Hexyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 325) | n-Heptyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 326) | n-Octyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 327) | 2-Ethylhexyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 328) | Methyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 329) | Ethyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 330) | n-Propyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 331) | iso-Propyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 332) | n-Butyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 333) | 2-Methylpropyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 334) | 1-Methylpropyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 335) | 2,2-Dimethylpropyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 336) | n-Pentyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 337) | 3-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 338) | 2-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 339) | 1-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 340) | n-Hexyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 341) | n-Heptyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 342) | n-Octyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 343) | 2-Ethylhexyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 344) | Methyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 345) | Ethyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 346) | n-Propyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 347) | iso-Propyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 348) | n-Butyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 349) | 2-Methylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 350) | 1-Methylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 351) | 2,2-Dimethylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 352) | n-Pentyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 353) | 3-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 354) | 2-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 355) | 1-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 356) | n-Hexyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 357) | n-Heptyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 358) | n-Octyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 359) | 2-Ethylhexyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |

*) o/p steht für ortho- und para-substituiert

Tabelle 4:



| Nr. | $R^5 = R^6$ | R^1 | R^2 | n | Position |
|-----|--------------------|--------|--------|---|----------|
| 1) | Methyl | H | H | 1 | - |
| 2) | Ethyl | H | H | 1 | - |
| 3) | n-Propyl | H | H | 1 | - |
| 4) | iso-Propyl | H | H | 1 | - |
| 5) | n-Butyl | H | H | 1 | - |
| 6) | 2-Methylpropyl | H | H | 1 | - |
| 7) | 1-Methylpropyl | H | H | 1 | - |
| 8) | 2,2-Dimethylpropyl | H | H | 1 | - |
| 9) | n-Pentyl | H | H | 1 | - |
| 10) | 3-Methylbutyl | H | H | 1 | - |
| 11) | 2-Methylbutyl | H | H | 1 | - |
| 12) | 1-Methylbutyl | H | H | 1 | - |
| 13) | n-Hexyl | H | H | 1 | - |
| 14) | n-Heptyl | H | H | 1 | - |
| 15) | n-Octyl | H | H | 1 | - |
| 16) | 2-Ethylhexyl | H | H | 1 | - |
| 17) | Methyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 18) | Ethyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 19) | n-Propyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 20) | iso-Propyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 21) | n-Butyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 22) | 2-Methylpropyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 23) | 1-Methylpropyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 24) | 2,2-Dimethylpropyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 25) | n-Pentyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 26) | 3-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 27) | 2-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 28) | 1-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 1 | para |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 29) | n-Hexyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 30) | n-Heptyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 31) | n-Octyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 32) | 2-Ethylhexyl | Methyl | Methyl | 1 | para |
| 33) | Methyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 34) | Ethyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 35) | n-Propyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 36) | iso-Propyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 37) | n-Butyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 38) | 2-Methylpropyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 39) | 1-Methylpropyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 40) | 2,2-Dimethylpropyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 41) | n-Pentyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 42) | 3-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 43) | 2-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 44) | 1-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 45) | n-Hexyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 46) | n-Heptyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 47) | n-Octyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 48) | 2-Ethylhexyl | Ethyl | Ethyl | 1 | para |
| 49) | Methyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 50) | Ethyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 51) | n-Propyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 52) | iso-Propyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 53) | n-Butyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 54) | 2-Methylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 55) | 1-Methylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 56) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 57) | n-Pentyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 58) | 3-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 59) | 2-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 60) | 1-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 61) | n-Hexyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 62) | n-Heptyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 63) | n-Octyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 64) | 2-Ethylhexyl | n-Propyl | n-Propyl | 1 | para |
| 65) | Methyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 66) | Ethyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 67) | n-Propyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 68) | iso-Propyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 69) | n-Butyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 70) | 2-Methylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 71) | 1-Methylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 72) | 2,2-Dimethylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 73) | n-Pentyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 74) | 3-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 75) | 2-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 76) | 1-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 77) | n-Hexyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 78) | n-Heptyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 79) | n-Octyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 80) | 2-Ethylhexyl | i-Propyl | i-Propyl | 1 | para |
| 81) | Methyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 82) | Ethyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 83) | n-Propyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 84) | iso-Propyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 85) | n-Butyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 86) | 2-Methylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 87) | 1-Methylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 88) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 89) | n-Pentyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 90) | 3-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 91) | 2-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 92) | 1-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 93) | n-Hexyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 94) | n-Heptyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 95) | n-Octyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 96) | 2-Ethylhexyl | n-Butyl | n-Butyl | 1 | para |
| 97) | Methyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 98) | Ethyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 99) | n-Propyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 100) | iso-Propyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 101) | n-Butyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 102) | 2-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 103) | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 104) | 2,2-Dimethylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 105) | n-Pentyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 106) | 3-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 107) | 2-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 108) | 1-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 109) | n-Hexyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 110) | n-Heptyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 111) | n-Octyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 112) | 2-Ethylhexyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para |
| 113) | Methyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 114) | Ethyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 115) | n-Propyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 116) | iso-Propyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 117) | n-Butyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 118) | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 119) | 1-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 120) | 2,2-Dimethylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 121) | n-Pentyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 122) | 3-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 123) | 2-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 124) | 1-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 125) | n-Hexyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 126) | n-Heptyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 127) | n-Octyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 128) | 2-Ethylhexyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para |
| 129) | Methyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 130) | Ethyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 131) | n-Propyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 132) | iso-Propyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 133) | n-Butyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 134) | 2-Methylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 135) | 1-Methylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 136) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 137) | n-Pentyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 138) | 3-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 139) | 2-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 140) | 1-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 141) | n-Hexyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 142) | n-Heptyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 143) | n-Octyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 144) | 2-Ethylhexyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 1 | para |
| 145) | Methyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 146) | Ethyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 147) | n-Propyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 148) | iso-Propyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 149) | n-Butyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 150) | 2-Methylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 151) | 1-Methylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 152) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 153) | n-Pentyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 154) | 3-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 155) | 2-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 156) | 1-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 157) | n-Hexyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 158) | n-Heptyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 159) | n-Octyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 160) | 2-Ethylhexyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 1 | para |
| 161) | Methyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 162) | Ethyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 163) | n-Propyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 164) | iso-Propyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 165) | n-Butyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 166) | 2-Methylpropyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 167) | 1-Methylpropyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 168) | 2,2-Dimethylpropyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 169) | n-Pentyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 170) | 3-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 171) | 2-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 172) | 1-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 173) | n-Hexyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 174) | n-Heptyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 175) | n-Octyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 176) | 2-Ethylhexyl | Methoxy | Methoxy | 1 | para |
| 177) | Methyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 178) | Ethyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 179) | n-Propyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 180) | iso-Propyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|-------------------|
| 181) | n-Butyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 182) | 2-Methylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 183) | 1-Methylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 184) | 2,2-Dimethylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 185) | n-Pentyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 186) | 3-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 187) | 2-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 188) | 1-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 189) | n-Hexyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 190) | n-Heptyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 191) | n-Octyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 192) | 2-Ethylhexyl | Ethoxy | Ethoxy | 1 | para |
| 193) | Methyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 194) | Ethyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 195) | n-Propyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 196) | iso-Propyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 197) | n-Butyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 198) | 2-Methylpropyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 199) | 1-Methylpropyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 200) | 2,2-Dimethylpropyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 201) | n-Pentyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 202) | 3-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 203) | 2-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 204) | 1-Methylbutyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 205) | n-Hexyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 206) | n-Heptyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 207) | n-Octyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 208) | 2-Ethylhexyl | Methyl | Methyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 209) | Methyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 210) | Ethyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 211) | n-Propyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 212) | iso-Propyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 213) | n-Butyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 214) | 2-Methylpropyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 215) | 1-Methylpropyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 216) | 2,2-Dimethylpropyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 217) | n-Pentyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 218) | 3-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|-------------------|
| 219) | 2-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 220) | 1-Methylbutyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 221) | n-Hexyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 222) | n-Heptyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 223) | n-Octyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 224) | 2-Ethylhexyl | Ethyl | Ethyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 225) | Methyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 226) | Ethyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 227) | n-Propyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 228) | iso-Propyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 229) | n-Butyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 230) | 2-Methylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 231) | 1-Methylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 232) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 233) | n-Pentyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 234) | 3-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 235) | 2-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 236) | 1-Methylbutyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 237) | n-Hexyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 238) | n-Heptyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 239) | n-Octyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 240) | 2-Ethylhexyl | n-Propyl | n-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 241) | Methyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 242) | Ethyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 243) | n-Propyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 244) | iso-Propyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 245) | n-Butyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 246) | 2-Methylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 247) | 1-Methylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 248) | 2,2-Dimethylpropyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 249) | n-Pentyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 250) | 3-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 251) | 2-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 252) | 1-Methylbutyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 253) | n-Hexyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 254) | n-Heptyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 255) | n-Octyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 256) | 2-Ethylhexyl | i-Propyl | i-Propyl | 2 | o/p ^{*)} |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|--------------------|
| 257) | Methyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 258) | Ethyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 259) | n-Propyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 260) | iso-Propyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 261) | n-Butyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 262) | 2-Methylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 263) | 1-Methylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 264) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 265) | n-Pentyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 266) | 3-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 267) | 2-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 268) | 1-Methylbutyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 269) | n-Hexyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 270) | n-Heptyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 271) | n-Octyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 272) | 2-Ethylhexyl | n-Butyl | n-Butyl | 2 | o/p [*]) |
| 273) | Methyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 274) | Ethyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 275) | n-Propyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 276) | iso-Propyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 277) | n-Butyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 278) | 2-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 279) | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 280) | 2,2-Dimethylpropyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 281) | n-Pentyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 282) | 3-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 283) | 2-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 284) | 1-Methylbutyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 285) | n-Hexyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 286) | n-Heptyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 287) | n-Octyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 288) | 2-Ethylhexyl | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 289) | Methyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 290) | Ethyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 291) | n-Propyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 292) | iso-Propyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 293) | n-Butyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |
| 294) | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p [*]) |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|-------------------|
| 295) | 1-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 296) | 2,2-Dimethylpropyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 297) | n-Pentyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 298) | 3-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 299) | 2-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 300) | 1-Methylbutyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 301) | n-Hexyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 302) | n-Heptyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 303) | n-Octyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 304) | 2-Ethylhexyl | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 305) | Methyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 306) | Ethyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 307) | n-Propyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 308) | iso-Propyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 309) | n-Butyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 310) | 2-Methylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 311) | 1-Methylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 312) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 313) | n-Pentyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 314) | 3-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 315) | 2-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 316) | 1-Methylbutyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 317) | n-Hexyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 318) | n-Heptyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 319) | n-Octyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 320) | 2-Ethylhexyl | n-Pentyl | n-Pentyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 321) | Methyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 322) | Ethyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 323) | n-Propyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 324) | iso-Propyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 325) | n-Butyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 326) | 2-Methylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 327) | 1-Methylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 328) | 2,2-Dimethylpropyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 329) | n-Pentyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 330) | 3-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 331) | 2-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 332) | 1-Methylbutyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |

| Nr. | R ⁵ = R ⁶ | R ¹ | R ² | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|-------------------|
| 333) | n-Hexyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 334) | n-Heptyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 335) | n-Octyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 336) | 2-Ethylhexyl | n-Hexyl | n-Hexyl | 2 | o/p ^{*)} |
| 337) | Methyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 338) | Ethyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 339) | n-Propyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 340) | iso-Propyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 341) | n-Butyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 342) | 2-Methylpropyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 343) | 1-Methylpropyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 344) | 2,2-Dimethylpropyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 345) | n-Pentyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 346) | 3-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 347) | 2-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 348) | 1-Methylbutyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 349) | n-Hexyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 350) | n-Heptyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 351) | n-Octyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 352) | 2-Ethylhexyl | Methoxy | Methoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 353) | Methyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 354) | Ethyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 355) | n-Propyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 356) | iso-Propyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 357) | n-Butyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 358) | 2-Methylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 359) | 1-Methylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 360) | 2,2-Dimethylpropyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 361) | n-Pentyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 362) | 3-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 363) | 2-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 364) | 1-Methylbutyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 365) | n-Hexyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 366) | n-Heptyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 367) | n-Octyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |
| 368) | 2-Ethylhexyl | Ethoxy | Ethoxy | 2 | o/p ^{*)} |

*) o/p steht für ortho- und para-substituiert

Beispiel 4

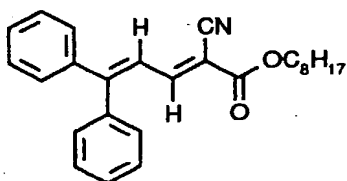
Standardisierte Methode zur Bestimmung der Photostabilität (Suntest)

5 [0079] Eine 5 Gew.-%ige alkoholische Lösung des zu prüfenden Lichtschutzmittels wird mittels einer Eppendorfpipette (20 µl) auf die Aufräusung eines Glasplättchens aufgetragen. Durch die Anwesenheit des Alkohols verteilt sich die Lösung gleichmäßig auf der aufgerauten Glasoberfläche. Die aufgetragene Menge entspricht der Menge an Lichtschutzmittel, die in Sonnencremes zur Erreichung eines mittleren Lichtschutzfaktors benötigt wird. Bei der Prüfung werden jeweils 4 Glasplättchen bestrahlt. Die Abdampfzeit und die Bestrahlung betragen je 30 Minuten. Die Glasplättchen werden während des Bestrahle-

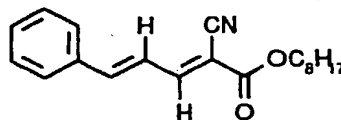
10 ns durch eine Wasserkühlung, die sich am Boden des Suntestgerätes befindet, leicht gekühlt. Die Temperatur innerhalb des Suntestgerätes beträgt während der Bestrahlung 40°C. Nachdem die Proben bestrahlt worden sind, werden sie mit Ethanol in einen dunklen 50 ml Meßkolben gewaschen und mit dem Photometer vermessen. Die Blindproben werden ebenso auf Glasplättchen aufgetragen und 30 Minuten bei Raumtemperatur abgedampft. Wie die anderen Proben werden sie mit Ethanol abgewaschen und auf 100 ml verdünnt und vermessen.

15 Vergleichsversuche bez. Photostabilität:

20 1.



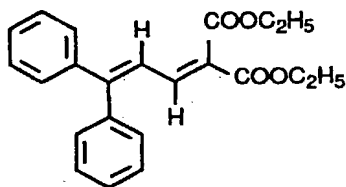
Photostabilität: 98%



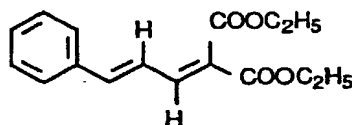
Photostabilität: 0%

30 [0080]

35 2.



Photostabilität: 98%



Photostabilität: 27%

50 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Emulsionen für kosmetische Zwecke

[0081] Alle öllöslichen Bestandteile werden in einem Rührkessel auf 85°C erwärmt. Wenn alle Bestandteile geschmolzen sind, bzw. als Flüssigphase vorliegen, wird die Wasserphase unter Homogenisieren eingearbeitet. Unter Rühren wird die Emulsion auf ca. 40°C abgekühlt, parfümiert, homogenisiert und dann unter ständigem Rühren auf

55 25°C abgekühlt.

Zubereitungen

Beispiel 5

5 [0082]

10

15

20

25

30

| Zusammensetzung für die Lippenpflege | |
|--------------------------------------|--|
| Massengehalt (Gew.-%) | |
| ad 100 | Eucerinum anhydricum |
| 10,00 | Glycerin |
| 10,00 | Titanium Dioxid |
| 5,00 | Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2 |
| 8,00 | Octyl Methoxycinnamat |
| 5,00 | Zink Oxid |
| 4,00 | Castoröl |
| 4,00 | Pentaerythrityl Stearat/caprat/Caprylat Adipat |
| 3,00 | Glyceryl Stearat SE |
| 2,00 | Bienenwachs |
| 2,00 | Microkristallines Wachs |
| 2,00 | Quaternium-18 Bentonit |
| 1,50 | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |

Beispiel 6

[0083]

35

40

45

50

55

| Zusammensetzung für die Lippenpflege | |
|--------------------------------------|--|
| Massengehalt (Gew.-%) | |
| ad 100 | Eucerinum anhydricum |
| 10,00 | Glycerin |
| 10,00 | Titanium Dioxid |
| 5,00 | Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2 |
| 8,00 | Octyl Methoxycinnamat |
| 5,00 | Zink Oxid |
| 4,00 | Castoröl |
| 4,00 | Pentaerythrityl Stearat/caprat/Caprylat Adipat |
| 3,00 | Glyceryl Stearat SE |
| 2,00 | Bienenwachs |
| 2,00 | Microkristallines Wachs |
| 2,00 | Quaternium-18 Bentonit |

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

| Zusammensetzung für die Lippenpflege | |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%) | |
| 1,50 | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |

Beispiel 7

[0084]

| Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten | |
|---|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%) | |
| ad 100 | Wasser |
| 10,00 | Octyl Methoxycinnamat |
| 6,00 | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl |
| 6,00 | Titanium Dioxid |
| 5,00 | Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2 |
| 5,00 | Mineral Öl |
| 5,00 | Isoamyl p-Methoxycinnamat |
| 5,00 | Propylen Glycol |
| 3,00 | Jojoba Öl |
| 3,00 | 4-Methylbenzyliden Campher |
| 2,00 | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
| 1,00 | Dimethicon |
| 0,50 | PEG-40-Hydrogenated Castor Öl |
| 0,50 | Tocopheryl Acetat |
| 0,50 | Phenoxyethanol |
| 0,20 | EDTA |

Beispiel 8

[0085]

| Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten | |
|---|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%) | |
| ad 100 | Wasser |
| 10,00 | Octyl Methoxycinnamat |
| 6,00 | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl |
| 6,00 | Titanium Dioxid |
| 5,00 | Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2 |

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

| Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten | |
|---|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%) | |
| 5,00 | Mineral Öl |
| 5,00 | Isoamyl p-Methoxycinnamat |
| 5,00 | Propylen Glycol |
| 3,00 | Jojoba Öl |
| 3,00 | 4-Methylbenzyliden Campher |
| 2,00 | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
| 1,00 | Dimethicon |
| 0,50 | PEG-40-Hydrogenated Castor Öl |
| 0,50 | Tocopheryl Acetat |
| 0,50 | Phenoxyethanol |
| 0,20 | EDTA |

Beispiel 9

[0086]

| Fettfreies Gel | |
|-----------------------|---|
| Massengehalt (Gew.-%) | |
| ad 100 | Wasser |
| 8,00 | Octyl Methoxycinnamat |
| 7,00 | Titanium Dioxid |
| 5,00 | Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2 |
| 5,00 | Glycerin |
| 5,00 | PEG-25 PABA |
| 1,00 | 4-Methylbenzyliden Campher |
| 0,40 | Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer |
| 0,30 | Imidazolidinyl Urea |
| 0,25 | Hydroxyethyl Cellulose |
| 0,25 | Sodium Methylparaben |
| 0,20 | Disodium EDTA |
| 0,15 | Fragrance |
| 0,15 | Sodium Propylparaben |
| 0,10 | Sodium Hydroxid |

EP 0 916 335 A2

Beispiel 10

[0087]

5

10

15

20

25

30

| Fettfreies Gel | | |
|-----------------------|--|---|
| Massengehalt (Gew.-%) | | |
| ad 100 | | Wasser |
| 8,00 | | Octyl Methoxycinnamat |
| 7,00 | | Titanium Dioxid |
| 5,00 | | Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2 |
| 5,00 | | Glycerin |
| 5,00 | | PEG-25 PABA |
| 1,00 | | 4-Methylbenzyliden Campher |
| 0,40 | | Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer |
| 0,30 | | Imidazolidinyl Urea |
| 0,25 | | Hydroxyethyl Cellulose |
| 0,25 | | Sodium Methylparaben |
| 0,20 | | Disodium EDTA |
| 0,15 | | Fragrance |
| 0,15 | | Sodium Propylparaben |
| 0,10 | | Sodium Hydroxid |

Beispiel 11

[0088]

35

40

45

50

55

| Sonnencreme (LSF 20) | | |
|-----------------------|--|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%) | | |
| ad 100 | | Wasser |
| 8,00 | | Octyl Methoxycinnamat |
| 8,00 | | Titanium Dioxid |
| 6,00 | | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl |
| 5,00 | | Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2 |
| 6,00 | | Mineral Öl |
| 5,00 | | Zink Oxid |
| 5,00 | | Isopropyl Palmitat |
| 5,00 | | Imidazolidinyl Urea |
| 3,00 | | Jojoba Öl |
| 2,00 | | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

| Sonnencreme (LSF 20) | | |
|-----------------------|------|----------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%) | | |
| 5 | 1,00 | 4-Methylbenzyliden Campher |
| | 0,60 | Magnesium Stearat |
| | 0,50 | Tocopheryl Acetat |
| 10 | 0,25 | Methylparaben |
| | 0,20 | Disodium EDTA |
| | 0,15 | Propylparaben |

Beispiel 12

[0089]

| Sonnencreme (LSF 20) | | |
|-----------------------|--------|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%) | | |
| 20 | ad 100 | Wasser |
| 25 | 8,00 | Octyl Methoxycinnamat |
| | 8,00 | Titanium Dioxid |
| | 6,00 | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl |
| 30 | 5,00 | Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2 |
| | 6,00 | Mineral Öl |
| | 5,00 | Zink Oxid |
| 35 | 5,00 | Isopropyl Palmitat |
| | 5,00 | Imidazolidinyl Urea |
| | 3,00 | Jojoba Öl |
| | 2,00 | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
| 40 | 1,00 | 4-Methylbenzyliden Campher |
| | 0,60 | Magnesium Stearat |
| | 0,50 | Tocopheryl Acetat |
| 45 | 0,25 | Methylparaben |
| | 0,20 | Disodium EDTA |
| | 0,15 | Propylparaben |

Beispiel 13

[0090]

5

10

15

20

25

30

| Sonnencreme wasserfest | |
|------------------------|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%) | |
| ad 100 | Wasser |
| 8,00 | Octyl Methoxycinnamat |
| 5,00 | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl |
| 5,00 | Propylene Glycol |
| 4,00 | Isopropyl Palmitat |
| 4,00 | Caprylic/Capric Triglycerid |
| 5,00 | Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2 |
| 4,00 | Glycerin |
| 3,00 | Jojoba Öl |
| 2,00 | 4-Methylbenzyliden Campher |
| 2,00 | Titanium Dioxid |
| 1,50 | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
| 1,50 | Dimethicon |
| 0,70 | Magnesium Sulfat |
| 0,50 | Magnesium Stearat |
| 0,15 | Fragrance |

35 Beispiel 14

[0091]

40

45

50

55

| Sonnencreme wasserfest | |
|------------------------|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%) | |
| ad 100 | Wasser |
| 8,00 | Octyl Methoxycinnamat |
| 5,00 | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl |
| 5,00 | Propylene Glycol |
| 4,00 | Isopropyl Palmitat |
| 4,00 | Caprylic/Capric Triglycerid |
| 5,00 | Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2 |
| 4,00 | Glycerin |
| 3,00 | Jojoba Öl |
| 2,00 | 4-Methylbenzyliden Campher |

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

| Sonnencreme wasserfest | | |
|------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| | Massengehalt (Gew.-%) | |
| 5 | 2,00 | Titanium Dioxid |
| | 1,50 | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
| | 1,50 | Dimethicon |
| 10 | 0,70 | Magnesium Sulfat |
| | 0,50 | Magnesium Stearat |
| | 0,15 | Fragrance |

Beispiel 15

[0092]

| Sonnenmilch (LSF 6) | | |
|---------------------|-----------------------|---------------------------------|
| | Massengehalt (Gew.-%) | |
| 20 | ad 100 | Wasser |
| 25 | 10,00 | Mineral Öl |
| | 6,00 | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl |
| | 5,00 | Isopropyl Palmitat |
| 30 | 3,50 | Octyl Methoxycinnamat |
| | 5,00 | Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2 |
| | 3,00 | Caprylic/Capric Triglycerid |
| 35 | 3,00 | Jojoba Öl |
| | 2,00 | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
| | 0,70 | Magnesium Sulfat |
| | 0,60 | Magnesium Stearat |
| 40 | 0,50 | Tocopheryl Acetat |
| | 0,30 | Glycerin |
| | 0,25 | Methylparaben |
| 45 | 0,15 | Propylparaben |
| | 0,05 | Tocopherol |

Beispiel 16

[0093]

5

10

15

20

25

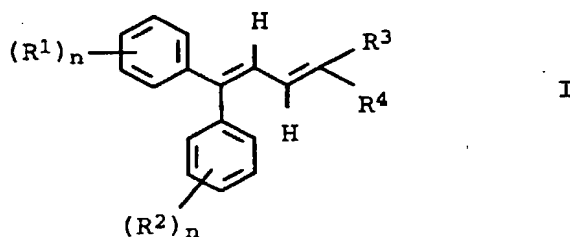
30

| Sonnenmilch (LSF 6) | |
|-----------------------|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%) | |
| ad 100 | Wasser |
| 10,00 | Mineral Öl |
| 6,00 | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl |
| 5,00 | Isopropyl Palmitat |
| 3,50 | Octyl Methoxycinnamat |
| 5,00 | Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2 |
| 3,00 | Caprylic/Capric Triglycerid |
| 3,00 | Jojoba Öl |
| 2,00 | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
| 0,70 | Magnesium Sulfat |
| 0,60 | Magnesium Stearat |
| 0,50 | Tocopheryl Acetat |
| 0,30 | Glycerin |
| 0,25 | Methylparaben |
| 0,15 | Propylparaben |
| 0,05 | Tocopherol |

35 Patentansprüche

1. Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,

40



45

50 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

55 R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylamino, C_1 - C_{12} -Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R^3 Wasserstoff, COOR^5 , COR^5 , CONR^5R^6 , CN, $\text{O}=\text{S}(-\text{R}^5)=\text{O}$, $\text{O}=\text{S}(-\text{OR}^5)=\text{O}$, $\text{R}^7\text{O}-\text{P}(-\text{OR}^8)=\text{O}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkenyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkenyl}$, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

5 R^4 COOR^6 , COR^6 , CONR^5R^6 , CN, $\text{O}=\text{S}(-\text{R}^6)=\text{O}$, $\text{O}=\text{S}(-\text{OR}^6)=\text{O}$, $\text{R}^7\text{O}-\text{P}(-\text{OR}^8)=\text{O}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkenyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkenyl}$, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

10 R^5 bis R^8 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{10}\text{-Cycloalkenyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkenyl}$, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3;

15 wobei die Variablen R^3 bis R^8 untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

20

2. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 als photostabile UV-A-Filter.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als UV-Stabilisator in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen.

25

4. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

30 R^1 und R^2 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylamino}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Dialkylamino}$, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

35 R^3 Wasserstoff, COOR^5 , COR^5 , CONR^5R^6 , CN, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

40 R^4 COOR^6 , COR^6 , CONR^5R^6 , CN, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

R^5 und R^6 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{-Bicycloalkyl}$, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert;

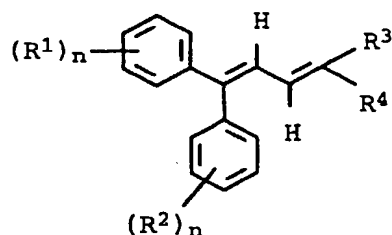
n 1 bis 3.

45

5. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlichen Haare gegen UV-Licht im Bereich von 280 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch und pharmazeutisch geeigneten Träger, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen, als photostabile UV-Filter wirksame Mengen von Verbindungen der Formel I

50

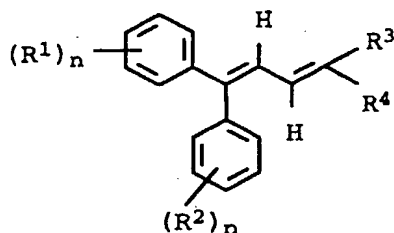
55



I

enthalten, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben.

6. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen gemäß Anspruch 5, enthaltend als UV-A-Filter Verbindungen der Formel I, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 4 haben.
7. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,



Ia

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_{12} -Alkylamino, C_1 - C_{12} -Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

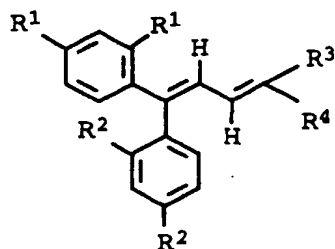
R^3 $COOR^5$, $CONR^5R^6$;

R^4 $COOR^6$, $CONR^5R^6$;

R^5 und R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3, wobei R^3 und R^4 nicht $COOCH_3$ sein dürfen, wenn R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten.

8. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib,



Ib

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

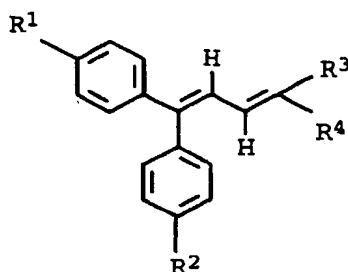
R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl;

R^3 $COOR^5$, $CONR^5R^6$;

R^4 $COOR^6$, $CONR^5R^6$;

R^5 und R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei R^3 und R^4 nicht $COOCH_3$ sein dürfen, wenn R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten.

9. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ic,



Ic

in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^1 und R^2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl;

R^3 $COOR^5$, $CONR^5R^6$;

R^4 $COOR^6$, $CONR^5R^6$;

R^5 und R^6 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkenyl, C_7 - C_{10} -Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei R^3 und R^4 nicht $COOCH_3$ sein dürfen, wenn R^1 und R^2 Wasserstoff bedeuten.

10. Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Arzneimittel.

11. Pharmazeutische Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.

THIS PAGE BLANK (USPTO) **THIS PAGE BLANK (USPTO)**